

# METHOD AND DEVICE FOR CHEMICAL VAPOR PHASE GROWTH OF TANTALUM OXIDE FILM

Patent number: JP2250970

Publication date: 1990-10-08

Inventor: KAMIYAMA SATOSHI; others: 01

Applicant: NEC CORP

Classification:

- international: C23C16/40; H01L21/31; H01L27/04

- european:

Application number: JP19890071206 19890322

Priority number(s):

Also published as:

EP0388957 (A2)

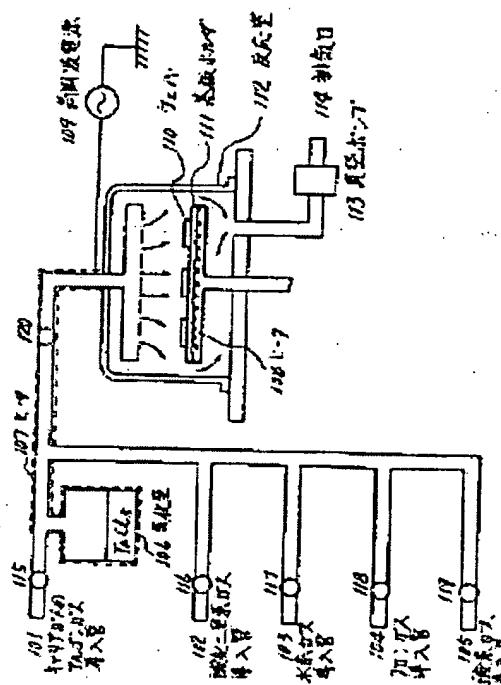
EP0388957 (A3)

[View INPADOC patent family](#)

## Abstract of JP2250970

PURPOSE: To grow a dense tantalum oxide film in which impurities, pinholes and a leakage current are reduced by using gaseous TaCl<sub>5</sub> and gaseous N<sub>2</sub>O as the raw gaseous materials and causing a plasma chemical reaction.

CONSTITUTION: Gaseous TaCl<sub>5</sub> is introduced into a reaction chamber 112 from a vaporization chamber 106, and N<sub>2</sub>O is introduced into the reaction chamber 112 through a valve 116. A high frequency power source 109 is turned on, and a plasma chemical reaction is caused between the introduced TaCl<sub>5</sub> and N<sub>2</sub>O to form a tantalum oxide film on the surface of a silicon substrate of a wafer 110. The quality of the film can be improved by introducing H<sub>2</sub> when the film is formed. The inside of the reaction chamber 112 is cleansed by the plasma chemical reaction using a gaseous fluorine-based halogen compd., and the quality, thickness, etc., of the tantalum oxide film are secured with good reproducibility.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-250970

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 C 16/40  
H 01 L 21/31  
27/04

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月8日

C 8722-4K  
C 6810-5F  
C 7514-5F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化タンタル膜の化学気相成長法および化学気相成長装置

⑯ 特願 平1-71206

⑰ 出願 平1(1989)3月22日

⑱ 発明者 神山聰 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 発明者 善家昌伸 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑳ 出願人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

㉑ 代理人 弁理士 内原晋

明細書

1. 発明の名称

酸化タンタル膜の化学気相成長法および化学気相成長装置

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスとを用いてプラズマ化学反応により酸化タンタルを成長することを特徴とする酸化タンタル膜の化学気相成長法

(2) 塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスと水素ガスとを用いてプラズマ化学反応により酸化タンタル膜を成長することを特徴とする酸化タンタル膜の化学気相成長法

(3) 反応室内に塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 材料ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスとを導入し、酸化タンタル膜を形成する化学気相成長装置において、グロー放電によるプラズマ化学反応機構

を有することを特徴とする酸化タンタル膜の化学気相成長装置

(4) 塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 材料ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスとを導入し、プラズマ化学反応を用いて酸化タンタル膜を形成する請求項3記載の化学気相成長装置において、さらに水素 ( $H_2$ ) ガス導入機構を有することを特徴とする酸化タンタル膜の化学気相成長装置

(5) 塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 材料ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスとを導入し、プラズマ化学反応を用いて酸化タンタル膜を形成する請求項3又は4記載の化学気相成長装置において、フッ素系ヘロゲン化合物ガスを用いたプラズマ化学反応による反応室内的洗浄機能を有することを特徴とする酸化タンタル膜の化学気相成長装置

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラズマ化学反応により酸化タンタル

膜を形成する化学気相成長方法および化学気相成長装置に関し、特に容量絶縁膜として用いる酸化タンタル膜の形成方法および形成装置に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、酸化タンタル膜の形成方法として、原料ガスに有機物であるタンタルペンタエトキシド ( $Ta(OCH_3)_5$ ) あるいはタンタルペンタメトキシド ( $Ta(OCH_2)_5$ ) と酸素ガスとを用いて、酸化タンタル膜を形成する熱化学気相成長法がある。第4図に従来の形成方法に用いた化学気相成長装置の模式的構造図を示す。この装置を用いた酸化タンタル膜の形成方法の手順を以下に説明する。酸素ガスは酸素ガス導入管407からバルブ412を通して石英製の反応炉へ導入され、また有機タンタルガスはキャリアガスであるアルゴンガスを用いて熱せられた原料有機タンタルを反応炉401へ導入する。ここで、原料有機タンタル原料はヒータ403で加熱され、キャリアガスであるアルゴンガスはアルゴンガス導入管408から気化室405へ導入される。ヒータ402に

素不足な膜になる。そのため従来の技術により形成した酸化タンタル膜のリーク電流は大きく、信頼性が悪い。

さらに、上記に述べた方法で形成した酸化タンタル膜のリーク電流を抑えるためには、一般に酸化タンタル膜を形成した後、通常の電気炉で酸素あるいは  $H_2-O_2$  雰囲気中による 1000°C の高温熱処理が必要とされ、超LSIには適用できない。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) ガスと酸化二窒素 ( $N_2O$ ) ガスとを用いて、プラズマ化学反応により酸化タンタル膜を形成する方法であり、水素 ( $H_2$ ) ガスを用いた成膜も可能であり、さらに酸化タンタル膜を形成する化学気相成長装置においては、フロン ( $CF_3Cl$ ) ガスなどのフッ素系ハロゲン化合物ガスを用いたプラズマ化学反応による反応室内の洗浄機能を有することを特徴とする化学気相成長装置である。

## 〔実施例〕

より石英製の反応炉内は熱せられており、ウェバー404のシリコン基板表面上で導入されたタンタルガスおよび酸素ガスが化学気相反応を起こし、酸化タンタル膜が形成される。ここで酸化タンタル膜の化学気相成長条件として、ヒータ403による有機タンタルの加熱温度は 100~200°C、ヒータ402による反応炉内の成長温度は 200~600°C、酸素ガス導入管からの酸素流量は 0.1~5.0 SLM、キャリアガスであるアルゴンガスの流量は 10~200 sccm、圧力は 0.1~1.0 Torr で行うのが一般的である。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

上述した従来の化学気相成長法による容量絶縁膜用の形成方法では以下に述べる問題点がある。

原料ガスとしてタンタルペンタエトキシド ( $Ta(OCH_3)_5$ ) やタンタルペンタメトキシド ( $Ta(OCH_2)_5$ ) などの有機タンタル材料ガスと酸素ガスとを用いて形成した場合、酸化タンタル膜中に多量の炭素が不純物として取り込まれ、ピンホールも多く存在し、ストイキオメトリでない酸

次に本発明について図面を参照して説明する。

プラズマ化学反応による化学気相成長装置の模式的構造図を第1図に示す。この装置を用いた酸化タンタル膜の形成方法の手順は以下の通りである。

まずヒータ107で熱せられた気化室106で塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) ガスはキャリアガスであるアルゴンガスと共に反応室内に導入され、酸化二窒素 ( $N_2O$ ) バルブ116を通して反応室112へ導入される。ヒータ108により基板ホルダ111は熱せられており、高周波電源109をオンすることにより導入した塩化タンタルガスおよび酸化二窒素ガスのプラズマ化学反応が生じ、ウェバー110それぞれのシリコン基板表面上で酸化タンタル膜が形成される。

また、上記の酸化タンタル膜の形成方法において、水素 ( $H_2$ ) ガスを成膜形成時に導入することにより、酸化タンタル膜の膜質を向上できる。これは導入した水素 ( $H_2$ ) により、塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 材料ガスの塩素 ( $Cl_2$ ) と化学反応

を起こすため、水素( $H_2$ )を用いない場合と比べて酸化タンタル膜中に含まれる塩素( $C\ell$ )などの不純物を少なくできるためである。

成長条件として、ヒータ107による塩化タンタルガス配管の加熱温度は50~200°C、ヒータ108による反応室内の成長温度は100~600°C、酸化二窒素流量は0.1~5.0 SLM、キャリアガスであるアルゴンガスの流量は1.0~200 sccm、圧力は0.1~1.0 Torr、また本素( $H_2$ )ガス流量は0.1~3.0 SLM、さらにプラズマ化学反応を生じさせる高周波電源の条件として周波数50 kHz~13.56 MHz、パワー30~500 Wで行うのが適しているが他の条件でも本発明の効果はある。

また材料ガスとしてフッ化タンタル( $TaF_6$ )ガスなどのタンタル材料ガスおよび酸素( $O_2$ )、酸化窒素( $NO$ )、一酸化炭素( $CO$ )や二酸化炭素( $CO_2$ )などを用いても本発明には有効である。

また、フロン( $CF_4$ )ガスなどフッ素系ハロゲン

化合物ガスを用いたプラズマ化学反応により反応室内的洗浄を行うと、酸化タンタル膜の膜質および膜厚などを再現性良く形成することができる。その理由は塩素( $C\ell$ )などの汚染が除去されるからである。洗浄法の一例として、フロン( $CF_4$ )ガスと酸素( $O_2$ )ガスとを用いた場合があり、条件はフロンガス流量0.1~5.0 SLM、酸素ガス流量0.1~2.0 SLM、さらにプラズマ化学反応を生じさせる高周波電源の条件として周波数50 kHz~13.56 MHz、パワー30~500 Wで行うのが適しているが他の条件でも本発明の効果はある。

本発明に用いた容量酸化タンタル膜を容量デバイスに適用した場合の工程フローチャートを第2図に示す。第2図において、201はSi基板、202は $SiO_2$ 膜、203は容量ポリシリコン膜、204は容量絶縁膜および205はプレート電極を示す。

第2図(a)はSi基板201上に熱 $SiO_2$ 膜202を形成した後、コンタクトホールを開け、

リンドープした容量ポリシリコン膜203を堆積しパターン化した図である。次に上述した試料上へ原料として塩化タンタル( $TaCl_5$ )材料ガスと酸化二窒素( $N_2O$ )ガスとを用い、プラズマ化学反応により酸化タンタル膜204を形成したものを第2図(b)に示す。ここで、酸化タンタル膜204の成長条件は、上述したものと同一条件で行った。

第2図(c)は上記の試料にプレート電極205としてタングステンシリサイド膜を形成した図である。

次に、本発明に基づき作製したデバイスのリーク電流特性を第3図に示す。ここで、有機タンタルガスを原料として従来の熱化学気相成長法により形成した酸化タンタル膜のリーク電流特性と合わせて示す。図において、横軸は容量絶縁膜に印加した電界、縦軸は容量絶縁膜に流れるリーク電流を示す。

本発明により形成された容量絶縁膜では従来法により形成された容量絶縁膜と比較してリーク電

流が數桁以上も大幅に減少できる。この理由は以下の2つがある。①プラズマ化学反応を用いているため、酸化タンタル膜の形成時にタンタルイオンや酸素イオンなどにより膜表面がたたかれ、緻密な酸化タンタル膜が形成される。②有機タンタル材料ガスの代わりに、塩化タンタル( $TaCl_5$ )材料ガスを用いているため、膜中に炭素などの不純物やビンホールなどが少なく、形成した酸化タンタル膜の組成がストイキオメトリに近い $Ta_2O_5$ になっている。

以上、実施例では酸化タンタル膜を容量ポリシリコン膜上に形成する方法について説明したが、ポリシリコン以外にSi基板上、他の半導体基板上、タングステンシリサイド膜などのシリサイド膜上、ポリシリコンとシリサイド膜を積層にしたポリサイド膜上、窒化チタン膜などの窒化金属膜上あるいはタングステンなどの高融点金属膜上にも本発明では有効である。

また実施例では、容量ポリシリコン膜上に酸化タンタル膜を形成する方法を説明したが、酸化膜

( $\text{SiO}_2$ ) や窒化膜 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) など他の絶縁膜上に形成した場合、例えば酸化タンタル膜/酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化タンタル膜/窒化膜 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) などの積層膜の場合にも本発明を用いることができる。

また、実施例ではプレート電極としてタングステンシリサイド膜について説明したが、それ以外にタングステンシリサイド膜以外のシリサイド膜、ポリシリコン膜、ポリシリコンとシリサイド膜を積層にしたポリサイド膜、窒化チタン膜などの窒化金属膜、タングステンなどの高融点金属膜あるいはそれらの積層膜にも本発明は有効である。

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明は塩化タンタル ( $\text{TaCl}_5$ ) ガスと酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) とを用いたプラズマ化学反応で酸化タンタル膜を形成することにより、従来の形成方法と比較して緻密で酸化タンタル膜中に存在する不純物やピンホールが少なく、しかもストイキオメトリな  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  になり、リーク電流の少ない良質な容量絶縁膜を形成でき

る効果がある。

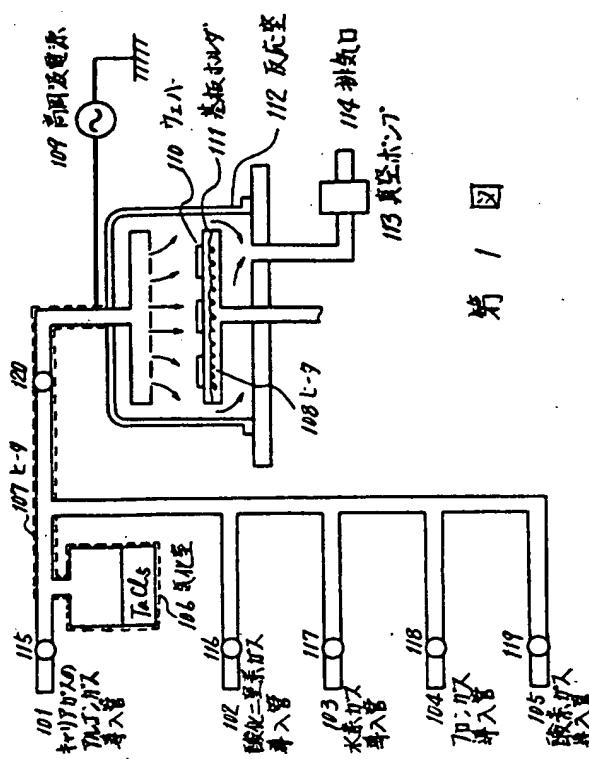
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例に用いた酸化タンタル膜形成のプラズマ化学反応による化学気相成長装置の模式的構造図、第2図(a)～(c)は本発明の実施例に用いた容量酸化タンタル膜をデバイスとした場合の形成手順を示す図、第3図は本発明により形成された酸化タンタル膜のリーク電流特性図、第4図は従来の酸化タンタル膜形成に用いた化学気相成長装置の模式的構造図である。

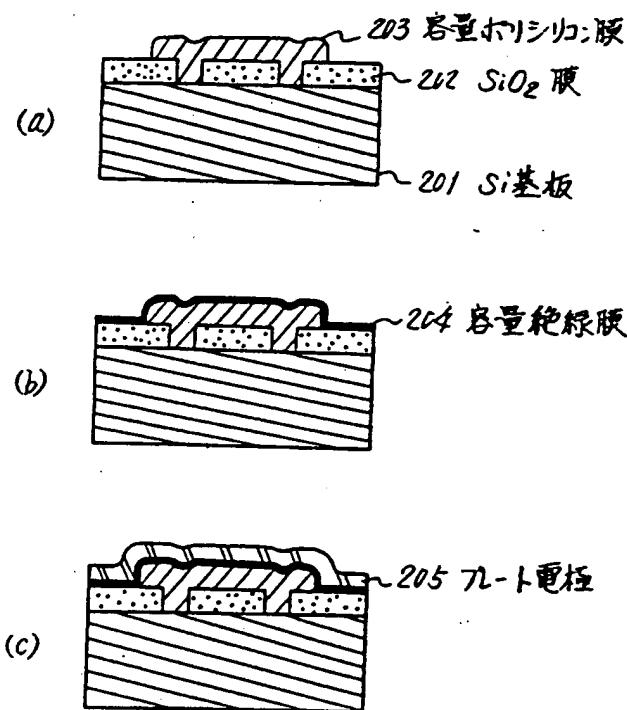
101, 408 ……キャリアガスであるアルゴンの導入管、102 ……酸化二窒素ガスの導入管、103 ……水素ガスの導入管、104 ……フロンガスの導入管、105, 407 ……酸素ガスの導入管、106, 405 ……気化室、107, 108, 402, 403 ……ヒータ、109 ……高周波電源、110, 404 ……ウェバー、111 ……基板ホルダ、112 ……反応室、113, 409 ……真空ポンプ、114, 410 ……排気口、115,

116, 117, 118, 119, 120, 411, 412, 413, 414 ……バルブ、401 ……石英製の反応炉、406 ……アルゴン導入管、201 …… $\text{Si}$  基板、202 …… $\text{SiO}_2$  膜、203 ……容量ポリシリコン膜、204 ……容量絶縁膜、205 ……プレート電極。

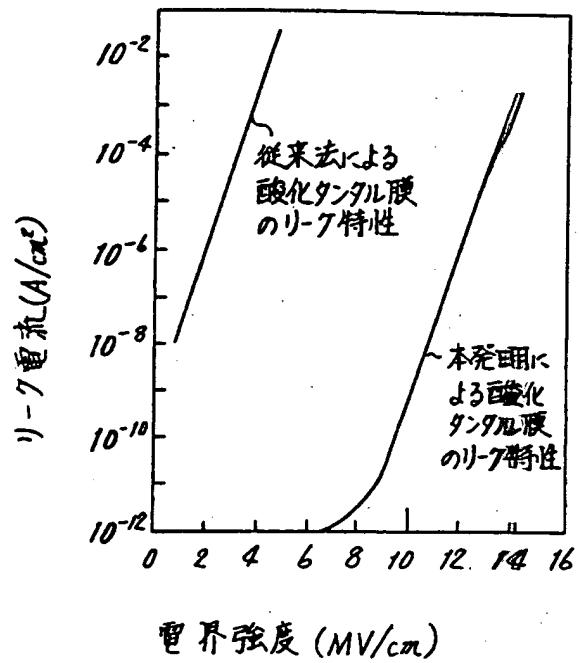
代理人弁理士 内原晋



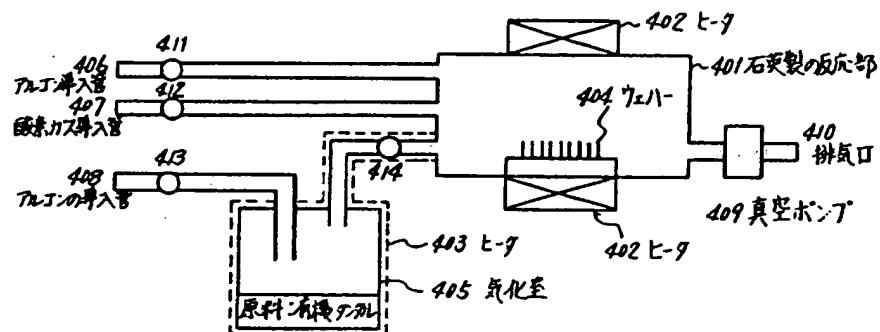
第1図



第 2 図



第 3 図



第 4 図